

**285. Heinrich Wieland und Georg Scheuing:
Die Fuchsin-schweflige Säure und ihre Farbreaktion
mit Aldehyden.**

[Aus d. Organ.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 11. August 1921.)

Hugo Schiff¹⁾ hat im Jahre 1866 bei Untersuchungen über die Reaktion zwischen Anilin, schwelliger Säure und Aldehyden die Beobachtung gemacht, daß Fuchsin durch überschüssige schweflige Säure entfärbt wird, und daß diese Lösung mit Aldehyden blau-rote Farbstoffe bildet. Caro²⁾ und Schmidt³⁾ im Viktor-Meyerschen Laboratorium haben das Schiffsche Reagens zum Nachweis von Aldehyden verwendet, und heute bildet die Fuchsin-schweflige-Säure-Reaktion eines der untrüglichen Erkennungsmittel für die Aldehydgruppe. Auch wird die Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Aldehyden auf colorimetrischem Wege benutzt.

Die Auffassung Schiffs von der Natur der Fuchsin-schwefligen Säure und von der Zusammensetzung der Farbstoffe, die sie mit Aldehyden bildet, trifft nicht zu. Jene hält Schiff für Pararosanilinsulfid, in diesen nimmt er SO₂ freie Aldehyd-derivate des Fuchsins an. Es hat lange gedauert, bis einige Fortschritte auf diesem Gebiete gemacht worden sind. Im Jahre 1900 haben Hantzsch und Oßwald⁴⁾ in ihrer wichtigen Abhandlung über die Beziehungen der Farbsalze zu ihren Carbinol-Derivaten die Leukosulfonsäure des Pararosanilins als Chlorhydrat — aus dem Farbstoff und schwelliger Säure — dargestellt. Sie sehen in diesem Salz die »feste Fuchsin-schweflige Säure«, indem sie sagen⁵⁾: »Diese Verbindung liegt sicher der bisher nur in Lösung bekannten Fuchsin-schwefligen Säure zugrunde, da die wäßrige (event. mit wenigen Tropfen einer wäßrigen schwefligen Säure versetzte) Lösung der Pararosanilin-chlorhydrat-Leukosulfonsäure mit Aldehyden die bekannte Farbreaktion in gleicher Weise und in gleicher Nuance gibt«.

5 Jahre später haben Dürrschnabel und Weil⁶⁾ die Beobachtungen von Hantzsch und Oßwald erweitert, indem sie durch

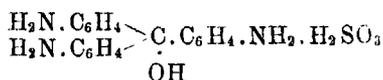
¹⁾ C. r. 64, 182; A. 144, 45. ²⁾ B. 13, 2343 [1880]. ³⁾ B. 14, 1848 [1881].

⁴⁾ B. 33, 278 [1900].

⁵⁾ l. c., S. 311.

⁶⁾ B. 38, 3492 [1905].

Einleiten von SO_2 in die Suspension von Pararosanilin in wenig Wasser die freie Sulfonsäure gewannen. Beim Arbeiten unter etwas geänderten Bedingungen, durch Einleiten von SO_2 in die Suspension von Pararosanilin in der 5-fachen Menge Wasser und Wegkochen des überschüssigen SO_2 erhielten Dürschnabel und Weil eine Verbindung, die auch aus 1 Mol. Pararosanilin und 1 Mol. SO_2 besteht, die aber 1 Mol. Krystallwasser weniger enthält als die Leuko-sulfonsäure, die nach den Angaben der beiden Autoren sich beim Trocknen anders verhalten soll als diese und die vor allem durch verd. Soda-lösung, ohne vorher in Lösung zu gehen, in ein schön krystallisiertes Farbsalz, »das neutrale Sulfit« des Parafuchsins, umgewandelt wurde. Dieses »neutrale Sulfit« entsteht nach Dürschnabel und Weil auch aus der Leuko-sulfonsäure, doch soll von ihr aus zuerst auf kurze Zeit Lösung erfolgen. Auf Grund dieser Verhältnisse wird das zweite farblose Reaktionsprodukt aus Pararosanilin und SO_2 als das saure Carbinol-sulfit:



aufgefaßt, aus dem sich durch Natriumcarbonat unter Abspaltung von schwelliger Säure das neutrale Salz und zwar jetzt das des Farbstoffs bilde.

Über die Aldehyd-Reaktion der Fuchsin-schwefligen Säure liegen Experimentalarbeiten von irgend welchem Belang nicht vor. In einem Patent von Prud'homme¹⁾ werden durch Eindampfen von der aus den Komponenten entstandenen Farbstofflösung Farbstoffe erhalten, die nicht weiter aufgeklärt wurden, und die, wie sich zeigen wird, mit der ursprünglichen Reaktion nichts mehr zu tun haben. Was über die Konstitution des Farbstoffs der Reaktion sonst geäußert worden ist, ist lediglich Vermutung. So meinen Hantzsch und Oswald²⁾, es handle sich dabei um die durch Aldehyde erleichterte Abspaltung von schwelliger Säure von der Leuko-sulfonsäure unter Rückbildung von Fuchsin, mit dem sich dann der Aldehyd unter dem Einfluß der schwefligen Säure kondensiere. Bucherer³⁾ denkt daran, es könne der Aldehyd an der Sulfogruppe sich anlagern, und von dieser Kombination aus erfolge dann intramolekular ein Eingriff in eine Aminogruppe, der unter Abspaltung des Aldehyd-schwefligsäure-Restes vom Kohlenstoff die Rückbildung des chinoiden Systems nach sich ziehe.

¹⁾ D. R. P. 105862 [1907].

²⁾ l. c., S. 311.

³⁾ Lehrbuch der Farbenchemie [1914], S. 294.

Ehe die Untersuchung nach der Natur des Fuchsin-schwefligsäure-Aldehyd-Farbstoffs in Angriff genommen werden konnte, war es nötig, über die Fuchsin-schweflige Säure selbst Klarheit zu erhalten. Denn einmal war es Hantzsch und Oßwald nicht gelungen, die von ihnen als solche aufgefaßte Leuko-sulfonsäure aus dem üblichen Fuchsin-schwefligsäure-Reagens zu erhalten. Und dann waren durch die von Dürschnabel und Weil beschriebenen Sulfite, die nach der Art ihrer Bildung durchaus in den Bezirk der Reaktion gehören, der Grundfrage erhebliche Schwierigkeiten erwachsen. Demgemäß enthält der erste Abschnitt der vorliegenden Abhandlung die ausführliche Bearbeitung der Leuko-sulfonsäuren der basischen Triphenyl-methan-Farbstoffe, vor allem der des Parafuchsin. Aus den Ergebnissen geht eindeutig die Konstitution der Fuchsin-schwefligen Säure hervor. Ihre Erkenntnis leitet direkt über in den zweiten Abschnitt, in dem die Farbstoffe der Aldehyd-Reaktion ihre Aufklärung finden.

I. Über die Leuko-sulfonsäure des Parafuchsin.

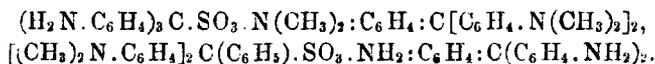
Unter Bestätigung der experimentellen Angaben der beteiligten Autoren wurde zuerst festgestellt, daß in der sog. Parafuchsin-leukosulfonsäure von Dürschnabel und Weil die freie Base des von Hantzsch und Oßwald dargestellten Chlorhydrats vorliegt. Dagegen sind die beiden erstgenannten Chemiker bei der Deutung ihres »sauren Sulfits« einem Irrtum verfallen. Diese Verbindung ist kein Salz der schwefligen Säure. Durch Salzsäure wird aus ihr keine schweflige Säure frei gemacht, ihre salzsaure Lösung entfärbt nur geringe Mengen Jod. Wir haben auch keinen Unterschied im Verhalten der beiden isomeren Verbindungen gegenüber Sodalösung feststellen können. Beide lösen sich in verd. Sodalösung für einen Augenblick, um alsdann das schöne Farbsalz des sog. »neutralen Sulfits« ausfallen zu lassen. Auch die Angabe, daß das saure Sulfit beim Trocknen bis auf 90° Wasser verliere und in das chinoide (saure) Sulfit übergehe, können wir nicht bestätigen. Vielmehr verhalten sich die beiden farblosen Verbindungen, Leuko-sulfonsäure und saures Sulfit, beim Trocknen im wesentlichen gleichartig. Sie verlieren langsam Wasser und SO₂, und der Farbstoff, der so allmählich aus beiden entsteht, ist nichts anderes als das SO₂ ärmere »neutrale Sulfit«. Schließlich konnten wir die beiden Isomeren wechselseitig ineinander überführen und so den einwandfreien Beweis erbringen, daß sie in ihrem Kern identisch sind. Es liegen 2 Hydrate der Parafuchsin-leukosulfonsäure vor, von verschied-

denem Krystallwasser-Gehalt, die vollkommen gleichartig reagieren. Alle Reaktionen, die wir im Folgenden anführen, erfolgen von den beiden Substanzen aus in ganz gleicher Weise.

Auch das »neutrale Sulfit« ist kein Salz der schwefligen Säure. Seine Lösung in Salzsäure verbraucht ebenfalls kein Jod. In ihm liegt das Parafuchsin-Salz der Parafuchsin-leuko-sulfonsäure vor:



Es wird durch Salzsäure in Parafuchsin und in das Chlorhydrat der Leuko-sulfonsäure zerlegt und wird direkt erhalten aus äquivalenten Mengen der Lösungen von Parafuchsin und leuko-sulfonsaurem Natrium. Seine Entstehung beim Kochen der wäßrigen Suspension der Sulfonsäure ist durchaus verständlich. Es bildet sich unter Abspaltung von SO_2 Pararosanilin, das mit der noch vorhandenen Sulfonsäure zum unlöslichen Farbsalz zusammentritt. Im gleichen Sinne wirkt Sodalösung auf die Sulfonsäure ein. Wir haben die Kenntnis dieser schönen Salze durch Darstellung gemischter Typen erweitert, und zwar durch das Krystallviolett-Salz der Parafuchsin-leukosulfonsäure und durch das Parafuchsin-salz der Malachitgrün-leukosulfonsäure:



Das erste Salz löst sich in Salzsäure mit violetter, das zweite mit fuchsinroter Farbe.

Die Angabe von Hantzsch und Oßwald, daß die Fuchsin-leukosulfonsäure mit Aldehyden die Farbreaktion gebe, trifft in dieser Fassung nicht zu. Gibt man zu der Lösung des Salzes in sehr verdünnter Salzsäure eine kleine Menge Acetaldehyd-Lösung, so kommt die bekannte rotviolette Farbreaktion nicht zustande. Man kann im Vakuum den Aldehyd entfernen und die unveränderte Sulfonsäure wieder aus der Lösung isolieren. Die Farbreaktion tritt erst auf, wenn man der Lösung der Sulfonsäure schweflige Säure zusetzt. Die Beteiligung der schwefligen Säure ist Hantzsch und Oßwald nicht völlig entgangen, was aus ihrer oben wiedergegebenen Äußerung hervorgeht. Die wäßrige Lösung von Parafuchsin-leuko-sulfonsäure-Chlorhydrat (und auch der freien Sulfonsäure selbst) in verd. schwefliger Säure verhält sich also Aldehyden gegenüber wie das Fuchsin-schwefligsäure-Reagens. Im Vakuum läßt sich die schweflige Säure entfernen und die Leuko-sulfonsäure wieder zurück-erhalten. Auch vom Fuchsin-schwefligsäure-Reagens aus haben wir auf dem gleichen Weg die Leuko-sulfonsäure erhalten können, so

daß über die Zusammensetzung kein Zweifel mehr besteht. Die Parafuchsin-leukosulfonsäure besitzt, wie besondere Bestimmungen ergaben, in wäßriger schwelliger Säure ungefähr die gleiche Löslichkeit wie in Salzsäure von gleicher Konzentration. Bei ihrer schwach basischen Natur — schon das Chlorhydrat ist hydrolytisch gespalten — kann dies nicht auf einfache Salzbildung zurückgeführt werden, um so weniger, als die stärker basische Leukosulfonsäure des Malachitgrüns in schwelliger Säure erheblich weniger löslich ist, als in Salzsäure. Dieser Unterschied zwischen den beiden Sulfonsäuren wird verständlich, wenn man das Bindungsvermögen der NH_2 -Gruppe für SO_2 im Parafuchsin-Derivat berücksichtigt. Primäre Amine addieren sich an SO_2 zu Amino-sulfinsäuren: $\text{R.NH}_2 \xrightarrow{\text{SO}_2} \text{R.NH.SO}_2\text{H}$, die schon als freie Säuren in Wasser löslich sind. So geht Anilin, mit wenig Wasser überschichtet, beim Einleiten von SO_2 mit gelber Farbe in Lösung. Wir haben festgestellt, daß auch Paraleukanilin unter diesen Umständen mit gelber Farbe gelöst wird. Die Lösung der Parafuchsin-leukosulfonsäure durch schwellige Säure zu der (auch gelben) Fuchsin-schwelligen Säure kann nicht anders erklärt werden, als durch Bildung einer *N*-Sulfinsäure, in der eine NH_2 -Gruppe durch SO_2H belegt ist, gemäß der Formelgleichung:



Eine Isolierung dieser *C*-Sulfon-*N*-Sulfinsäure scheidet an der leichten Abspaltbarkeit der SO_2H -Gruppe in Form von schwelliger Säure, die, wie die Darstellung der Sulfonsäure aus der Fuchsin-schwelligen Säure gezeigt hat, schon im Vakuum vollständig erfolgt auf Grund eines Dissoziations Gleichgewichts gemäß obiger Formel. Diese Spaltung erfolgt bei der Di-*N*-sulfinsäure des Paraleukanilins weniger leicht, was sicherlich mit der stärkeren Basizität der Leukoverbindung zusammenhängt.

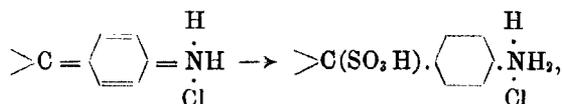
Die schwellige Säure, die an den NH_2 -Gruppen gebunden ist, kann durch Jod vollständig weggenommen werden und unterscheidet sich dadurch scharf von der an Kohlenstoff gebundenen Sulfogruppe.

Um die hier bearbeiteten Fragen auf ein einfacheres Modell, als es das Fuchsin darstellt, zurückzuführen, sind auch die analogen Derivate des Döbnerschen Violetts dargestellt worden. Seine Leukosulfonsäure ist als schwächere Base weniger leicht in Salzsäure löslich, als die Fuchsin-Verbindung. Auch sie bildet in Gegenwart von schwelliger Säure, also in Gestalt ihrer *N*-Sulfinsäure ein Reageus auf die Aldehydgruppe. Der Farbstoff ist, der

Erwartung gemäß, tiefer farbig als der aus Fuchsin, fast rein violett. Die Verhältnisse, die beim Parafuchsin festgestellt worden sind, fanden sich beim Döbnerschen Violett in wenig veränderter Auflage wieder.

II. Die Aldehyd-Reaktion.

Wir fassen zusammen, daß die Fuchsin-schwellige Säure als *N*-Sulfinsäure der Parafuchsin-leukosulfonsäure erkannt ist, daß sie aus dieser Sulfonsäure und schwelliger Säure direkt entsteht, und daß bei der Entfärbung von Fuchsin-Lösung sowohl das chinoides System, wie eine freie NH_2 -Gruppe mit SO_2 in Reaktion treten. Der blaustichige Farbton, der bei der Darstellung auf dem üblichen Weg zuerst in Erscheinung tritt, weist darauf hin, daß nicht die Bildung der Sulfonsäure die erste Strecke der Reaktion ist:



sondern daß vielmehr zuerst eine *N*-Sulfinsäure-Gruppe am Farbstoff gebildet wird. Durch Acylierung einer NH_2 -Gruppe — durch Eintritt von SO_2H — wird die Absorption auf die Stufe des Döbnerschen Violetts verschoben.

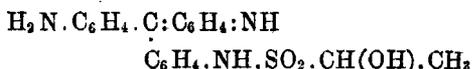
Bei der Einwirkung eines Aldehyds geht die in verd. Lösung farblose Fuchsin-schwellige Säure in einen intensiven Farbstoff von blauroter Nuance über. Ein benzoides Triphenyl-methan-Derivat wird aus vorläufig unbekannter Ursache in einen chinoiden Komplex umgewandelt. Wir haben es ausreichend gefunden, ohne Benutzung komplizierter Vorstellungen, wie sie neuerdings von verschiedenen Seiten für die Konstitution chinoider Farbstoffe geäußert worden sind, auf dieser einfachen, nach unserer Meinung wohl bewährten Grundlage stehen zu bleiben.

Die Ursachen der Farbstoffbildung sind zu suchen in der Art und Weise, wie und zu welchem Anteil sich der Aldehyd mit dem Molekül der Fuchsin-schwelligen Säure verknüpft. Es ist bisher noch nicht sicher entschieden, ob der Aldehyd-Farbstoff überhaupt noch schwellige Säure in irgend einer Form enthält, ob er nicht identisch ist mit einem der Reaktionsprodukte, die schon aus Fuchsin allein mit ein oder zwei Mol. Aldehyd hervorgehen. Dieses ist nicht der Fall. Im Farbstoff der Aldehyd-Reaktion ist SO_2 und Aldehyd gebunden. Die direkten Kondensationsprodukte von Parafuchsin mit ein oder zwei Mol. Aldehyd zeigen anderen Farbton, andere Löslichkeit und sind durchaus verschieden von dem Gegenstand unserer Untersuchung.

Auch durch Anlagerung von schwefliger Säure kann von ihnen aus keine Verbindung zu ihm hergestellt werden. Ergibt sich hieraus schon mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß in dem Farbstoff der Aldehyd-Reaktion, die wir vorerst am Acetaldehyd studiert haben, die Aldehydgruppe nicht direkt an einer NH_2 -Gruppe haftet, so wird diese Möglichkeit vollkommen ausgeschlossen durch die Beobachtung, daß Aldehyd-schweflige Säure der Farbreaktion überhaupt nicht fähig ist. Es ist also nur der freie Aldehyd, der mit der in ihrer Konstitution erkannten Fuchsin-schwefligen Säure den Farbstoff bildet; es ist ferner wahrscheinlich, daß die am Stickstoff stehende Sulfingruppe den Aldehyd aufnimmt.

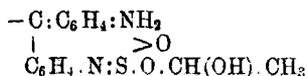
Der Farbstoff der Aldehyd-Reaktion selbst, das sei schon hier erwähnt, hat sich nicht isolieren lassen. Er ist unbeständig und in seiner Existenz an den gelösten Zustand gebunden. Der Weg zur Aufklärung seiner Natur hat über ein farbiges Vorprodukt aus den drei Bestandteilen, Fuchsin, SO_2 und Aldehyd, geführt, das unter ähnlichen Bedingungen, wie sie der wahren Farbreaktion zugrunde liegen, isoliert und in klaren Zusammenhang zu dem eigentlichen Farbstoff der Reaktion gebracht werden konnte.

Versetzt man eine Parafuchsin-Lösung mit einem Mol. SO_2 und kurz darauf mit einem Mol. Acetaldehyd, so scheidet sich, ohne daß eine vorausgehende Abschwächung der Farbe zu bemerken wäre, nach kurzer Zeit ein bläulich fuchsinroter Farbstoff aus, der aus je einem Mol. der Reaktionsteilnehmer zusammengesetzt ist. Da Fuchsin mit Aldehyd äußerst langsam, mit Aldehyd-schwefliger Säure überhaupt nicht, dagegen mit SO_2 vermöge einer seiner NH_2 -Gruppen sehr rasch reagieren kann, kommt für den neuen Farbstoff, der wieder in Parafuchsin, SO_2 und Aldehyd gespalten werden kann, kaum eine andere als die nachstehende Konstitution¹⁾ in Frage:

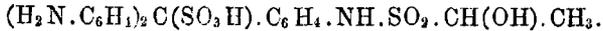


Mit überschüssiger schwefliger Säure wird der Farbstoff unter Aufnahme eines zweiten Mols schwefliger Säure glatt in eine schön krystallisierte farblose Verbindung umgewandelt. Der Übergang entspricht ganz und gar dem von Fuchsin in die oben besprochene

¹⁾ Hiernach erscheint der Farbstoff als Fuchson-imin-Derivat. Wir wenden diese Formel allgemein der Übersichtlichkeit wegen an, erweitern sie aber durch die Vorstellung von einem inneren Imonium-Salz im Sinne des Ausdrucks:

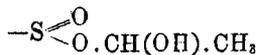


Leuko-sulfonsäure. Also ist auch hier die zu dem neuen Farbstoff gehörige Leuko-sulfonsäure entstanden:



Wir erhalten diese gleiche farblose Sulfonsäure in fast theoretischer Menge auch von der Parafuchsin-leukosulfonsäure aus, wenn wir ihre genügend konzentrierte Lösung in einem kleinen Überschuß von wäßriger schwefliger Säure, also die Fuchsin-schweflige Säure, mit einem Mol. Aldehyd versetzen. Der (lösliche) Farbstoff der Aldehyd-Reaktion bildet sich unter diesen Umständen und unter unseren Arbeitsbedingungen nur in untergeordnetem Maße. Die Eigenschaften der an einer NH_2 -Gruppe durch $-\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ substituierten Leuko-sulfonsäure entsprechen vollkommen denen der einfachen Sulfonsäure. Sie ist noch schwächer basisch als diese und gibt kein Chlorhydrat. Mit Natriumacetat, der berechneten Menge Sodalösung oder 1 Mol. Ätznatron verliert sie glatt die Sulfogruppe und geht in den gleichen Farbstoff über, aus dem sie nach der erst erwähnten Bildungsweise mit schwefliger Säure entstanden ist. Ammoniak wirkt als NH_3 , nicht als Alkali und bemächtigt sich des an der NH_2 -Gruppe gebundenen Aldehyd-schwefligsäure-Restes. Es entsteht das schön krystallisierte Ammoniumsalz der Fuchsin-leukosulfonsäure: $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{C} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_4$.

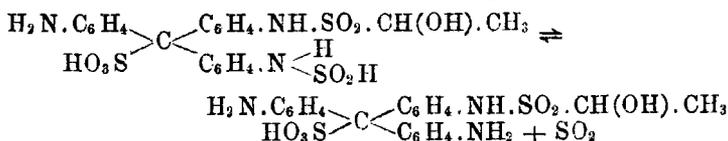
Mit dem wahren, leicht löslichen Farbstoff der Aldehyd-Reaktion ist der so aufgefundene, fast unlösliche Farbstoff nicht identisch. Sein Farbton entbehrt auch des kräftigen blauen Stiches, der für jene charakteristisch ist. Der eigentliche Farbstoff tritt erst auf, wenn man der Fuchsin-schwefligen Säure ein weiteres Mol. SO_2 zufügt und gleichzeitig auch die Menge des Aldehyds vermehrt. In ihm ist in gleicher Bindung, wie dies für die erste NH_2 -Gruppe des Fuchsins bewiesen wurde, auch die zweite durch den Komplex



belegt. Der primäre Farbstoff geht mit schwefliger Säure und Aldehyd in den löslichen, blaustichigen Farbstoff über. Die Überführung erfolgt auch leicht, wenn man den primären Farbstoff mit überschüssiger, schwefliger Säure zu seiner Leuko-sulfonsäure umsetzt und diese, bevor sie krystallisiert und schwer löslich geworden ist, mit weiterem Aldehyd in Reaktion bringt. Im Licht dieser Auffassung erscheint also der Aldehyd-Farbstoff als ein Parafuchsin, in dem die beiden NH_2 -Gruppen den Rest der Aldehyd-schwefligen Säure tragen:



Zwischen der ersten und zweiten Stufe seiner Bildung besteht ein grundlegender Unterschied. Bei der Einwirkung von überschüssiger schwefliger Säure und hernach Aldehyd auf Parafuchsin-leukosulfonsäure entsteht die schon erwähnte Leuko-sulfonsäure des Mono-Aldehydschwefligsäure-Produkts, die sich in konz. Lösung wegen ihrer Unlöslichkeit aus dem sicher bestehenden Gleichgewicht ausscheidet:



Weiterer Aldehyd fixiert die im Gleichgewicht zurückstehende N-Sulfinsäure, indem er sich zur Di-Aldehydschwefligsäure-Verbindung addiert. Mit dieser zweiten Addition aber verliert die Sulfongruppe am Kohlenstoff ihren Halt. Die Leuko-sulfonsäure des doppelt belegten Fuchsin ist nicht mehr existenzfähig, sie geht unter Abspaltung von schwefliger Säure, auch bei einem Überschuß von SO_2 , in ihren Farbstoff über. Die Tatsache, daß ein zweifach am Stickstoff substituiertes Fuchsin-Molekül die Sulfogruppe am Methan-Kohlenstoffatom und damit den benzoiden Verband nicht mehr halten kann, bildet die Ursache der Farbreaktion mit Aldehyden. Guareschi¹⁾ hat festgestellt, daß Brom mit Fuchsin-schwefliger Säure auch einen blaustichigen Farbstoff bildet, und diese Reaktion ist in den letzten Jahren²⁾ colorimetrisch zur quantitativen Bestimmung kleiner Brommengen ausgebaut worden. Die Brom-Reaktion ist der Aldehyd-Reaktion vollkommen wesensgleich. Wie neuerdings gefunden wurde, treten dabei mehrere Bromatome ein, und diese Umformung bedingt anscheinend in gleicher Weise wie die beiden $-\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ Gruppen, den Übergang in das chinoide System des Farbstoffs, der durch Ablösung der Sulfogruppe stattgegeben wird. Wie systematische Versuche, die im speziellen Teil wiedergegeben sind, lehrten, wird das Maximum der Farbstoffbildung und damit der Farbtintensität erreicht, wenn die Konzentration des Acetaldehyds gesteigert wird. Gleichzeitig muß auch ein Überschuß von schwefliger Säure vorhanden sein, der bei Gegenwart ausreichender Aldehydmengen das Auftreten des Farbstoffs nicht beeinträchtigt, da ja von ihm aus eine Entfärbung durch Bildung seiner (nicht existenzfähigen) Leuko-sulfonsäure nicht möglich ist. Ein Allzuviel von schwefliger Säure kann nur dadurch der Intensität der Farbreaktion entgegen-

¹⁾ Fr. 52, 451 [1913].

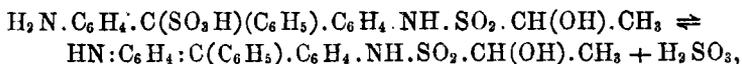
²⁾ Wünsche, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 84, 328 [1919]; E. Oppenheimer, ebenda 89, 17 [1921].

wirken, daß sie den Aldehyd vor dem Eingreifen in das Molekül der zweiten *N*-Sulfinsäure als Aldehyd-schweflige Säure ablängt und dadurch endgültig unwirksam macht. Für die Farbreaktion des Acetaldehyds gilt also nicht die allgemein gebräuchliche Annahme, daß das Fuchsin-schwefligsäure-Reagens von jeglichem Überschuß an SO_2 befreit sein müsse. Ob sie für den Formaldehyd zutrifft, muß die besondere Untersuchung von dessen Farbreaktion dartun.

Der Umstand, daß der Farbstoff der Aldehyd-Reaktion zwei Mol. Aldehyd enthält, daß aber für das Intensitätsmaximum, zum Ausgleich der Abfangreaktion durch überschüssige SO_2 , eine höhere Konzentration an Aldehyd verlangt wird, lehrt ferner, daß die Menge des Reagenses möglichst zu beschränken ist.

Der Farbstoff der Aldehyd-Reaktion ist unter den Umständen, unter denen er entsteht, nicht beständig. Schon nach einigen Stunden macht sich ein Abflauen der Farbstärke bemerkbar, und nach 12 Stdn. sind die Lösungen, die unter den günstigsten Bedingungen entstanden waren, so gut wie entfärbt. Auch über diese Veränderung hat die Untersuchung volle Klarheit gebracht. Die entfärbten Lösungen, sofern sie einen Überschuß von schwefliger Säure enthielten, stellen neuerdings ein vollkommen intaktes Reagens auf Aldehyd dar; es ist in ihnen, einwandfrei nachweisbar, wieder Parafuchsin-lenkosulfonsäure enthalten. Die Ursache für diesen merkwürdigen Abbau des Farbstoffs auf seine Ausgangssubstanz beruht in der hydrolytischen Abspaltung des Aldehyd-schwefligsäure-Restes, nicht in der Gestalt seiner beiden Bestandteile, sondern in der Form der Aldehyd-schwefligen Säure, von der wir wissen, daß sie der Farbreaktion nicht fähig ist. Der Aldehyd ist dadurch aus dem Bereich der Reaktion entfernt, deren Reagens er freigegeben hat.

Es ist naturgemäß der Verlauf der Farbreaktion auch von der Leuko-sulfonsäure des Döbnerschen Violetts aus verfolgt worden. Unter den gleichen Bedingungen wie beim Parafuchsin hat sich der Aldehyd-schwefligsäure-Farbstoff und seine farblose Leuko-sulfonsäure gewinnen lassen. Diese Sulfonsäure, die nur mit einem Überschuß von SO_2 zu erhalten ist, wird schon in wäßriger Lösung in den Farbstoff und schweflige Säure zerlegt, im Rahmen eines Gleichgewichts:



das durch überschüssige schweflige Säure zugunsten des farblosen Bestandteils verschoben wird. Die vom Döbnerschen Violett abgeleiteten Verbindungen, der Farbstoff und seine Leuko-sulfonsäure, stehen also in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen primärem und sekundärem Aldehyd-schwefligsäure-Farbstoff des Parafuchsins. Der

freie Benzolkern wirkt stärker schwächend als der mit der freien NH_2 -Gruppe substituierte auf die Haltfestigkeit der *C*-Sulfonsäure-Gruppe ein, aber sein Einfluß erreicht nicht den des Rings im Parafuchsin, der die Gruppe $-\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ trägt. Die Di-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin-leukosulfonsäure existiert ja überhaupt nicht mehr, sondern geht sofort in den Farbstoff über.

Spezieller Teil.

Über die Parafuchsin-leukosulfonsäure (*p*, *p'*, *p''*-Triamino-triphenylmethan-*C*-sulfonsäure).

Das in der Arbeit verwandte Parafuchsin war von der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron bezogen, die es nach dem Neufuchsin-Prozeß hergestellt hatte. Zur Darstellung der in der Überschrift genannten Verbindung haben wir uns der von Dürrschnabel und Weil angegebenen Methode bedient. Die Verbindung krystallisiert nach unserer Feststellung mit 3 Mol. Krystallwasser, von denen zwei langsam im Vakuum-Exsiccator abgegeben werden. In 12 Wochen verloren 1.452 g Sbst. 0.1335 g an Gewicht, das sind 9.2%, während sich für 2 Mol. H_2O 8.5% berechnen. Dabei wird kein SO_2 abgegeben, denn der Schwefelgehalt der getrockneten Säure stimmt auf das Monohydrat der Parafuchsin-leukosulfonsäure.

0.7231 g Sbst.: 0.4254 g BaSO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. S 8.26. Gef. S 8.08.

Das Trihydrat ist stark lichtempfindlich und geht bei Belichtung unter Verlust von SO_2 oberflächlich in das Farbsalz der Sulfonsäure (das sog. »neutrale Sulfit« von Dürrschnabel und Weil) über. Man muß es deshalb im dunklen Exsiccator trocknen.

Das Monohydrat ist identisch mit dem vermeintlichen »sauren Sulfit« des Carbinols von Dürrschnabel und Weil.

Die Überführung des Trihydrats in das Monohydrat läßt sich viel rascher folgendermaßen ausführen: Man löst die frisch dargestellte Sulfonsäure in 4 Mol. $\frac{1}{100}$ -Salzsäure und stumpft die Säure mit der berechneten Menge Natriumacetat ab. Dann krystallisiert in schiefwinkligen 4- und 6-seitigen Blättchen das sog. saure Rosanilin-sulfit aus.

0.1528 g Sbst.: 0.8274 g CO_2 , 0.0745 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 58.91, H 5.42.

Gef. » 58.46, » 5.48.

Umgekehrt kann man das Monohydrat in das Trihydrat überführen, indem man es aus seiner Lösung unter den gleichen Bedingungen auskrystallisieren läßt, unter denen aus Rosanilin und SO_2 die wasserreichere Form entsteht. 7.74 g des Monohydrats, in 40 ccm Wasser suspendiert, wurden durch einen raschen SO_2 -Strom in Lösung gebracht; dann wurde die etwas warm

gewordene, bräunlichgelbe Lösung filtriert und nach dem Erkalten mit Krystallen des Trihydrats angeimpft. Es krystallisierten die radial angeordneten Nadela des Trihydrats aus, die nach 1-tägigem Stehen abgesaugt und vorsichtig mit verd. schwelliger Säure, dann mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Das Präparat wurde 3 Stdn. im Vakuum, hierauf 2 Tage, vor Licht geschützt, an der Luft getrocknet und so analysiert.

0.1305 g Sbst.: 0.2597 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1631 g Sbst.: 0.3250 g CO₂, 0.0856 g H₂O.

C₁₉H₁₉O₃N₃S + 3 H₂O. Ber. C 53.57, H 5.95.
Gef. » 54.29, 54.37, » 5.90, 5.87.

Ein nach den Angaben von Dürschnabel und Weil bereitetes, genau wie oben gewaschenes und getrocknetes Präparat besaß die gleiche Zusammensetzung.

0.1578 g Sbst.: 0.3135 g CO₂, 0.0842 g H₂O.
Gef. C 54.20. H 5.97.

Die Eigenschaften der beiden Hydrate haben wir in jeder Hinsicht gleich gefunden, so daß ihre chemische Identität außer jedem Zweifel steht. Das saure Sulfit des Pararosanilins existiert demnach nicht. Es ist das einfache Hydrat der bei der üblichen Darstellungsweise mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisierenden Parafuchsin-leukosulfonsäure.

Diese Sulfonsäure hat amphoteren Charakter. Ihr salzsaures Salz ist schon von Hantzsch und Oßwald beschrieben. Wir haben auch ihr Natrium- und Ammoniumsalz in krystallisierter Form isoliert. Bei der großen Unbeständigkeit dieser Salze, die in wäßriger Lösung äußerst leicht in das schöne Farbsalz und schwelligsaures Salz zerfallen, muß man zur Eindämmung dieser Reaktion bei Gegenwart eines Überschusses an Natriumsulfit arbeiten.

Natriumsalz: 7.74 g der Fuchsin-leukosulfonsäure werden in 60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure (3 Mol.) gelöst. Dazu gibt man langsam so lange von einer 20-proz. Natriumsulfit Lösung, bis alle Sulfonsäure fein verteilt wieder ausgefallen ist (ungefähr 100 ccm). Dann setzt man weitere 150 ccm dieser Lösung zusammen mit 80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (4 Mol.) auf einmal zu der Suspension. So erhält man eine schwach rot gefärbte Lösung, die noch filtriert wird. Bald beginnen sich die schönen Blättchen des Na-Salzes auszuschcheiden. Man läßt über Nacht im Eiskasten stehen, sammelt auf der Nutsche und preßt scharf ab, schließlich noch zwischen Filtrierpapier. Auswaschen kann man die Substanz nicht, doch ist sie trocken einige Zeit beständig.

0.6969 g Sbst.: 0.1115 g Na₂SO₄. — 0.2121 g Sbst.: 18.9 ccm N₂ (18°, 726 mm). — 0.7262 g Sbst.: 0.4035 g BaSO₄.

C₁₉H₁₈O₃N₃SNa + 2 H₂O. Ber. Na 5.38, N 9.83, S 7.50.
Gef. » 5.18, » 9.99, » 7.63.

Ammoniumsalz: Verdünnt man den wie oben hergestellten Ansatz (aber halbe Mengen) bis zur Lösung des Natriumsalzes mit Wasser (Gesamt-

volumen dann 100 ccm) und versetzt mit 50 ccm kalt gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, so beginnen sich bald die feinen Nadeln des Ammoniumsalzes auszuscheiden. Da ihre Schwerlöslichkeit den Zerfall verlangsamt, kann man die Substanz vorsichtig mit Wasser, Alkohol und Äther waschen und trocknen. Man erhält aus 3.87 g Leuko-sulfonsäure 3.45 g Ammoniumsalz (Th. 4.22 g).

0.3608 g Sbst.: 0.1997 g BaSO₄. — 0.2134 g Sbst.: 25.7 ccm N₂ (19°, 715 mm). — 0.4371 g Sbst.: 9.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄.

C₁₉H₂₂O₃N₄S + 2 H₂O. Ber. S 7.59, N 13.27, NH₂ 4.03.

Gef. » 7.60, » 13.25, » 3.84.

Auch aus Parafuchsin und Natriumsulfit kann die Sulfonsäure als Natriumsalz leicht erhalten werden¹⁾. Läßt man eine Lösung von 0.325 g Parafuchsin (1 Mol.) in 500 ccm Wasser langsam in eine verd. Na₂SO₃-Lösung (0.25 g in 100 ccm) ein, so wird die Fuchsin-Lösung vollständig entfärbt. Dies geschieht anfangs augenblicklich, später tritt beim Zugeben Trübung durch einen roten Farbstoff auf (Farbsalz der Fuchsin-leukosulfonsäure), der beim Umschütteln immer wieder verschwindet. Die entfärbte Lösung scheidet beim Stehen das Farbsalz der Fuchsin-leukosulfonsäure aus. Beim Versetzen mit 1 Mol. HCl oder durch Einleiten von CO₂ erhält man aus der sich schwach rot färbenden Lösung die Leuko-sulfonsäure selbst, beim Kochen mit 2 Mol. HCl unter Entweichen von SO₂ wieder die Fuchsin-Lösung. Durch überschüssige Natronlauge tritt schnell Auscheidung von Pararosanilin ein.

Die Parafuchsin-leukosulfonsäure wird durch wenig Alkali fast momentan in ihr Farbsalz verwandelt, durch einen Überschuß, besonders glatt beim Erwärmen, in Pararosanilin und Sulfit zerlegt. Mit schwachen Säuren, wie Essigsäure oder Kohlensäure, bildet sie keine Salze. Die Salzbildung mit starken Säuren erhöht die Haftfestigkeit der Sulfongruppe und zwar zunehmend mit der Konzentration der Säure. So entfärbt die Lösung von 0.38 g der Säure in 100 ccm $\frac{1}{50}$ -Salzsäure (20 Mol. HCl) einige Tropfen $\frac{1}{10}$ -Jodlösung auch bei 15-stündigem Stehen nicht. Die $\frac{1}{100}$ -Lösung der Sulfonsäure (0.38 g auf 100 ccm) mit 3 Mol. Salzsäure ist nur wenig gefärbt, riecht ganz schwach nach SO₂ und verbraucht sofort 0.15—0.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung; erst nach und nach wird weiter Jod verbraucht. Umgekehrt entfärbt eine $\frac{1}{100}$ -Lösung von Fuchsin mit 2 Mol. HCl in der gleichen Konzentration nach Zugabe von 1 Mol. SO₂ schon nach 20 Min. nur mehr 1.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung (statt 20 ccm). Die Leuko-sulfonsäure zerfällt und entsteht also unter den gleichen Bedingungen, d. h. es liegt ein Gleichgewicht vor, das

¹⁾ Vgl. Votoček, B. 40, 414 [1907].

aber stark zugunsten der Leuko-sulfonsäure liegt. Man kann eine verd. Fuchsinlösung (0.33 g in 500 ccm) nicht vollständig durch 1 Mol. SO_2 entfärben. Nach 2 Stdn. ist die Intensität der Farbe auf $\frac{2}{100}$ des ursprünglichen Wertes gesunken, und sie nimmt nicht mehr weiter ab, obwohl die Lösung noch schwach nach SO_2 riecht und 3.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung verbraucht. Andererseits färbt sich eine gleich konzentrierte (übersättigte) Lösung von Fuchsin-leukosulfonsäure schwach rot und zwar ebenso stark wie die mit SO_2 versetzte Fuchsin-Lösung, und auch die Menge des durch Jod erfaßbaren SO_2 ist die gleiche. Das Gleichgewicht läßt sich also von beiden Seiten erreichen. In essigsaurer Lösung geht die Sulfonsäure ganz in ihr Farbsalz über, wenn das abgespaltene SO_2 immer wieder aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Versetzt man eine Lösung von Fuchsin-leukosulfonsäure in 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl (3 Mol.) und 270 ccm Wasser mit 8 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Natriumacetat-Lösung (8 Mol.), so scheidet sich langsam die Sulfonsäure aus neben wenig Farbsalz. Versetzt man aber die übersättigte essigsaurer Lösung mit 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, so tritt zwar sogleich Jodstärke-Reaktion auf, sie verschwindet aber nach einigen Minuten. So werden von der Lösung in 2 Stdn. nach und nach 9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung verbraucht und die Sulfonsäure ganz in ihr Farbsalz übergeführt, das ausfällt und nicht weiter verändert wird. Beim Kochen einer Lösung der Sulfonsäure in 1 Mol. Salzsäure wird die im Gleichgewicht stehende schwellige Säure entfernt, das Gleichgewicht unter dem Einfluß der erhöhten Temperatur rasch wieder hergestellt und so in kurzer Zeit die völlige Spaltung in Parafuchsin und Schwefeldioxyd herbeigeführt. Dieser Spaltung verfallen alle Verbindungen, die hier behandelt sind.

Das Farbsalz der Parafuchsin-leukosulfonsäure.

Diese prächtig krystallisierte, von Dürschnabel und Weil irrtümlicherweise als »neutrales Sulfit des Parafuchsin« aufgefaßte Verbindung entsteht wegen ihrer Schwerlöslichkeit immer beim Zerfall der Sulfonsäure unfer Bedingungen, unter denen es weder durch eine starke Säure noch durch eine starke Base weiter zerlegt wird. So beim Erhitzen von Sulfonsäure mit Wasser oder verd. Essigsäure, bei der Einwirkung von Sodalösung oder verd. Lauge auf sie. Man kann das Farbsalz auch direkt aus den Bestandteilen darstellen, indem man zu der wie oben bereiteten Lösung des Natriumsalzes der Leuko-sulfonsäure 1 Äquivalent Fuchsinlösung gibt. Dann fällt anfangs flockig, aber bald krystallisierend das metallisch glänzende Fuchsin-Salz der Sulfonsäure aus. Daß hier kein Salz der schwelligen Säure vorliegt, ergibt sich aus seinem Verhalten gegen

Jod. Die Lösung in verd. Säure verbraucht ebenso wenig Jod wie die Sulfonsäure selbst. Um die Bildung des Parafuchsinperjodids zu umgehen, haben wir mit ätherischer Jodlösung gearbeitet. Dabei verbraucht $\frac{1}{100}$ Mol. des Farbstoffs, in 25 ccm verd. Schwefelsäure gelöst, nur 0.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod. Zur Ergänzung dieser Konstitutionsfeststellung haben wir auch noch gemischte Salze der gleichen Art dargestellt.

Krystallviolett-Salz der Fuchsin-leukosulfonsäure.

Eine Lösung von 3.87 g Fuchsin-leukosulfonsäure in 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und 270 ccm Wasser wird mit 4.08 g Krystallviolett in 800 ccm Wasser versetzt und dann unter gutem Umschütteln 400 ccm $\frac{1}{100}$ -n. NaOH zugegeben. Es fällt sofort ein sehr feiner Niederschlag aus, der durch einiges Stehenlassen dichter wird. Man sammelt ihn auf einem Faltenfilter, spült dann den Niederschlag mit Wasser herab, bringt ihn auf die Nutsche und wäscht mit Wasser, Alkohol (worin er etwas mit violetter Farbe löslich) und Äther. Er stellt, im Exsiccator und dann bei 75° im Trockenschrank getrocknet, ein schwarzes, krystallines Pulver mit grünem Metallglanz dar. Ausbeute 6.8 g statt 7.4 g.

0.1489 g Sbst.: 0.3753 g CO₂, 0.0877 g H₂O. — 0.1797 g Sbst.: 18.9 ccm N₂ (18°, 705 mm). — 0.2454 g Sbst.: 0.0779 g BaSO₄.

C₁₄H₄₈O₃N₆S. Ber. C 71.21, H 6.66, N 11.33, S 4.63.

Gef. » 71.15, » 6.82, » 11.44. » 4.36.

Parafuchsin-Salz der Malachitgrün-leukosulfonsäure.

2.05 g Malachitgrün-leukosulfonsäure, nach Hantzschs Vorschrift aus der Ätherlösung des Carbinols durch SO₂ dargestellt, werden in 150 ccm $\frac{1}{100}$ -n. HCl gelöst und zu der kaum grün gefärbten Lösung 2000 ccm einer Fuchsinlösung zugegeben, die 1.63 g Fuchsin und 4.1 g (krystallisiertes) Natriumacetat enthält. Es fällt sofort ein hellroter, flockiger Niederschlag aus, der schnell dichter und dunkler wird. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. ist er abgesehen und wird durch ein Faltenfilter von der blaß rotvioletten Mutterlauge getrennt, dann durch Wasser herabgespült und auf der Nutsche gesammelt und mit Wasser gewaschen.

Exsiccator trocken stellt das Farbsalz ein schwarzes, mikroskopisch krystallisiertes Pulver dar, das grünen Oberflächenglanz zeigt. Ausbeute 3.05 g statt 3.48 g der Theorie. Der Farbstoff ist etwas in Alkohol mit wenig bläustichiger Fuchsin-Farbe löslich. Versetzt man eine alkoholische Suspension mit wenig $\frac{1}{1}$ -n. HCl, so erhält man eine rein fuchsinrote Lösung. Kocht man aus dieser Lösung das Schwefeldioxyd der Sulfonsäure heraus, so zeigt die Lösung die blaue Mischfarbe aus Fuchsin und Malachitgrün.

0.1249 g Sbst.: 0.3313 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.3171 g Sbst.: 0.1074 g BaSO₄.

C₄₂H₄₈O₃N₅S. Ber. C 72.27, H 6.21, S 4.61.

Gef. » 72.36, » 6.30, » 4.63.

Die Leuko-sulfonsäure des Döbnerschen Violetts¹⁾

Eine Lösung von 0.31 g Döbnerschem Violett in 100 ccm Wasser verbraucht, mit 1 Mol. SO_2 versetzt, nach $\frac{1}{2}$ Stde. nur noch 1.5 ccm Jod. Die schwellige Säure wird also schnell angelagert, nach 1 Stde. beträgt die Farbintensität nur mehr 1% der ursprünglichen. Das Gleichgewicht liegt also vollständig auf Seite der farblosen Substanz.

Läßt man eine Lösung von 0.31 g Farbsalz in 200 ccm Wasser in eine Lösung von 1 Mol. Na_2SO_3 einfließen, so wird sie, genau wie eine Fuchsin-Lösung, entfärbt. Diese Lösung liefert mit 1 Mol. HCl , wenig Essigsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure die Leuko-sulfonsäure des Döbnerschen Violetts, gibt mit Bariumchlorid-Lösung einen weißen, bald sich verfärbenden Niederschlag, wahrscheinlich ein zersetzliches Bariumsalz, mit einem zweiten Mol. Döbner-Chlorid das Farbsalz, das aber so nicht krystallisiert erhalten wird.

Zur Darstellung der Leuko-sulfonsäure leitet man in eine Suspension von 10 g Döbner-Chlorid in 200 ccm Wasser SO_2 bis zur Sättigung und schüttelt auf der Maschine. Nach 5–6 Stdn. ist das Farbsalz verschwunden. Die schon zum Teil ausgeschiedene Leuko-sulfonsäure bringt man durch nochmaliges Einleiten von SO_2 , wozu sehr viel nötig ist, wieder in Lösung, stumpft die Salzsäure des Farbsalzes durch die berechnete Menge Natronlauge ab und filtriert. Dann erwärmt man die gelbe Lösung auf dem Wasserbade auf 40–50° und kocht im Vakuum das SO_2 weg. Auch bei der Darstellung von Fuchsin-leukosulfonsäure ist es zweckmäßig, das SO_2 im Vakuum bei 35–45° wegzukochen. So erhält man die Sulfonsäure in kleinen, viereckigen, monoklinen, gelblichen Blättchen, die durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther schwach bläulich werden.

0.1352 g Sbst.: 0.3044 g CO_2 , 0.0678 g H_2O . — 0.1123 g Sbst.: 0.2537 g CO_2 , 0.0538 g H_2O . — 0.4700 g Sbst.: 0.2961 g BaSO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 61.25, H 5.42, S 8.61.

Gef. » 61.42, 61.46, » 5.61, 5.36, » 8.65.

Unter den gleichen Umständen wie die Sulfonsäure des Parafuchsin geht auch die des Döbnerschen Violetts intermolekular in ihr eignes Farbsalz über: 3.7 g werden mit 300 ccm Wasser gekocht und dann noch 2 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Die noch warme, stark gefärbte Lösung wird filtriert, der Niederschlag

¹⁾ Die Direktion der Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigs-hafen hat uns ein schönes Präparat dieses schwer zugänglichen Farbstoffs herstellen lassen, wofür hier besonders gedankt sei.

mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und 2 Stdn. bei 90° getrocknet. So erhält man 3.0 g (Th. 3.13 g) undeutlich krystallisiertes Farbsalz mit der Oberflächenfarbe des Malachitgrüns.

0.0995 g Sbst.: 0.2659 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₃₈H₃₄O₃N₄S. Ber. C 72.79, H 5.47.

Gef. » 72.87, » 5.81.

Krystallviolett-leukosulfonsäure.

Zweckmäßiger als nach den Angaben von Dürrschnabel und Weil¹⁾ verfährt man zur Darstellung der Krystallviolett-leukosulfonsäure, wie bei der Leuko-sulfonsäure des Döbnerschen Violetts beschrieben, holt aber das überschüssige SO₂, ohne zu erwärmen, nur durch Evakuieren heraus (mit Capillare). So erhält man aus einer Lösung von 20 g Krystallviolett in 500 ccm SO₂-Lösung durch 24-stündiges Evakuieren 13.6 g Sulfonsäure, aus der Mutterlauge durch nochmaliges Evakuieren weiter 4.2 g. Die ganz schwach violett gefärbte Substanz wird nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Bemerkenswert ist noch ihre Lichtempfindlichkeit. Sie geht im direkten Tageslicht sehr rasch, aber nur oberflächlich, in ihr grünmetallisch glänzendes Farbsalz über.

Nach unseren Analysen enthält die Sulfonsäure 3 Mol. Krystallwasser (nach Dürrschnabel und Weil 2½ Mol.).

0.2025 g Sbst.: 0.4375 g CO₂, 0.1324 g H₂O. — 0.1571 g Sbst.: 11.5 ccm N₂ (17°, 721 mm). — 0.9859 g Sbst.: 0.4531 g BaSO₄.

C₂₅H₃₁N₃O₃S + 3 H₂O. Ber. C 59.14, H 7.35, N 8.28, S 6.32.

Gef. » 58.94, » 7.32, » 8.18, » 6.31.

Von allen bisher untersuchten Leuko-sulfonsäuren mit einem basischen Triphenylmethylrest ist die vom Krystallviolett sich ableitende die unbeständigste. Ihre stark saure Lösung (1/10-n. HCl) verbraucht zwar wie die der andern nur wenig Jod (1.1 ccm 1/10 n für 1 mMol) und färbt sich beim Stehen nur langsam, dagegen ist in weniger stark saurer Lösung das Gleichgewicht zwischen Leuko-sulfonsäure und Farbsalz viel mehr zugunsten des Farbstoffs verschoben als beim Fuchsin. Die Lösung von 0.51 g der Leukosulfonsäure in 10 ccm 1/10-n. HCl und 190 ccm Wasser ist intensiv gefärbt und riecht nach SO₂ (Jodverbrauch 5.2 ccm). Die Farbintensität dieser Lösung erreicht durch 24-stündiges Evakuieren die einer gleichkonzentrierten Krystallviolett-Lösung. Geht man von einer Krystallviolett-Lösung (0.41 g in 200 ccm Wasser) aus und versetzt sie mit 1 Mol. SO₂, so findet man nach

¹⁾ B. 38, 3495 [1905].

2 $\frac{1}{2}$ Stdn. noch für 5.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung freies SO₂. Die Farbintensität ist dann auf ungefähr ein Viertel des ursprünglichen Wertes gesunken und gleich der der vorher besprochenen Leukosulfonsäure-Lösung geworden. Verd. Ammoniak, verd. Soda- und Ätznatron-Lösung fällen aus einer salzsauren Lösung fast augenblicklich die Flocken des Farbsalzes der Sulfonsäure, die bald in die farblose Carbinolbase (bezw. Aminobase) übergeht. Auch die Addition von Bisulfit an das chinoide System des Farbstoffs führt zu dem Farbsalz der Sulfonsäure, wenn man nicht einen großen Überschuß von Natriumsulfit verwendet.

Das Natriumsalz der Krystallviolett-leukosulfonsäure ist analog dem der Parafuchsin-Verbindung krystallisiert erhalten worden. Es geht mit Wasser sehr rasch in das intermolekulare Farbsalz über.

Die Fuchsin-schweflige Säure.

In den nachstehenden Versuchen soll gezeigt werden, daß die Fuchsin-schweflige Säure als eine *N*-Sulfinsäure der im vorhergegangenen Abschnitt beschriebenen Parafuchsin-leukosulfonsäure aufzufassen ist. Der Verlauf ihrer Entstehung aus Parafuchsin und SO₂ deutet an, daß eine Aminogruppe des Farbstoffs sich mit SO₂ zu einer *N*-Sulfinsäure verbindet, und daß erst dann ein zweites Mol. SO₂ an das chinoide System angelagert wird. Leitet man nämlich in eine filtrierte Lösung von 1.50 g Parafuchsin in 1560 ccm Wasser SO₂ in schnellem Strom ein, so wird sie vorübergehend dunkler und blautichig. Da dieselbe Erscheinung auch auf Zusatz von wenig verd. Salzsäure zu einer Fuchsin-Lösung zu beobachten ist, beruht sie wahrscheinlich auf Anlagerung von SO₂ bezw. HCl an eine der freien Aminogruppen des Fuchsins, wodurch der Farbton vertieft wird (Farbtyp des Döbnerschen Violetts). Die mit SO₂ versetzte Fuchsin-Lösung hellt sich auf und wird bräunlichgelb, nach 1—2 Stdn. hellgelb (in dünner Schicht farblos). Sie wird in eine große Saugflasche filtriert und diese unter Durchleiten von Luft (Capillare) evakuiert. In 24 Stdn. wird die Lösung rötlich orange und scheidet wenig Krystalle von Leuko-sulfonsäure aus, sie enthält noch ca. $\frac{1}{2}$ Mol. durch Jod in kalter, saurer Lösung oxydierbares SO₂ auf 1 Fuchsin (100 ccm verbrauchen 2.65 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung). Daraus geht hervor, daß das Schwefeldioxyd nicht einfach gelöst, sondern chemisch gebunden ist.

Nach weiterem 24-stündigem Evakuieren hat sich mehr Leuko-sulfonsäure ausgeschieden; die Lösung ist etwas mehr fuchsinrot geworden und 100 ccm verbrauchen 0.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung in kalter, saurer Lösung. Setzt man das Evakuieren noch 24 Stdn. fort, so wird die Lösung noch dunkler, scheidet aber nichts mehr aus. Der

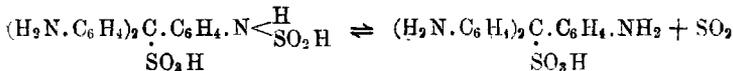
Jodverbrauch von 100 ccm sofort angesäuertes Lösung beträgt in der Kälte 0.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, bleibt also konstant. Läßt man die Lösung eine Zeitlang stehen, so verbrauchen 100 ccm angesäuert in der Kälte 0.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. Der Mehrverbrauch an Jodlösung nach einiger Zeit zeigt, daß die noch vorhandene freie schweflige Säure aus dem Gleichgewicht: Leukosulfonsäure \rightleftharpoons Parafuchsin + SO₂ stammt und daß sich dieses Gleichgewicht langsamer einstellt, als das freie SO₂ im Vakuum entweicht.

Bei einem zweiten Versuch sind 1.58 g Fuchsin in 1760 ccm Wasser angewendet worden. Durch 48-stündiges Evakuieren und 24-stündiges Stehenlassen wurden 0.65 g Fuchsin-leukosulfonsäure erhalten. Die Mutterlauge lieferte, mit 48 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge versetzt, nach 36 Stdn. weitere 0.96 g Leuko-sulfonsäure.

Die Analyse ergibt für die unmittelbar erhaltene Leuko-sulfonsäure 16.42 % SO₂ (nach der von Hantzsch und Oßwald¹⁾ angegebenen Methode bestimmt), statt 16.54 %.

[0.3853 g Sbst.: 19.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung].

Daß in der Fuchsin-schwefligen Säure außer der Sulfogruppe am Methan-Kohlenstoffatom noch ein weiteres Mol. SO₂ gebunden ist, ergibt sich aus der Bildung und den Eigenschaften ihrer von der Parafuchsin-leukosulfonsäure erhaltenen Lösung. Zuerst hat sich gezeigt, daß die an sich schwach basische und in Wasser sehr schwer lösliche Leuko-sulfonsäure von wäßriger Schwefliger Säure in der gleichen Konzentration wie von Salzsäure in Lösung gebracht wird, währenddem Essigsäure auch in erheblich stärkerer Konzentration nicht lösend wirkt. Wir haben je 4 g reine Leuko-sulfonsäure nebeneinander mit 150 ccm $\frac{1}{15}$ -Salzsäure und mit dem gleichen Volumen $\frac{1}{15}$ -SO₂-Lösung je 3 Stdn. geschüttelt. In den Filtraten wurde die Menge gelöster Substanz einmal durch Ermittlung des bei der Destillation nach dem Ansäuern entbundenen Schwefeldioxyds jodometrisch bestimmt, dann wurde zur Kontrolle (im Salzsäure-Versuch nach Neutralisation der Säure mit der nötigen Menge Natronlauge) in der Hitze das unlösliche Farbsalz der Leuko-sulfonsäure ausgefällt, filtriert und gewogen. Übereinstimmend ergab sich so für den Versuch in Salzsäure ein Gehalt von 1.02 g, für den in Schwefliger Säure von 1.21 g gelöster Leuko-sulfonsäure. Es geht daraus hervor, daß das zur Verfügung gestellte SO₂ zu 46.4 % unter Bildung einer N-Sulfinsäure aufgenommen wird, daß also, wie auch zu erwarten, eine Gleichgewichtsreaktion im Sinne der Gleichung:



vorliegt.

Wir haben in diesem Zusammenhang auch das Verhalten von Paraleukanilin gegen schweflige Säure studiert und haben

¹⁾ B. 33, 308 [1900].

festgestellt, daß seine Aminogruppen, wohl infolge der größeren Basizität des Moleküls, die gebundene Schweflige Säure viel fester halten als die der Leuko-sulfonsäure.

1.488 g Paraleukanilin werden in 408 ccm Wasser durch Einleiten von SO_2 gelöst und die hellgelbe Lösung filtriert. Sie wird dann unter Durchleiten von Kohlendioxyd (Capillare) 48 Stdn. evakuiert. Die jetzt farblos gewordene klare Lösung riecht nicht mehr nach SO_2 und enthält nur Spuren von Schwefelsäure. Auf Zusatz von verd. Salzsäure tritt sofort starker SO_2 -Geruch auf. a) 50 ccm verbrauchen, in der Kälte mit $\frac{1}{10}$ -n. Jod titriert, 23.0 ccm. b) 50 ccm verbrauchen, mit verd. Salzsäure destilliert, 23.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod.

Alles in der Lösung vorhandene SO_2 ist also schon in der Kälte mit Jod oxydierbar. Ebenso kann man die Schweflige Säure mit Alkali titrieren. Sie enthält auf 1 Leukanilin noch 2 SO_2 (117 mg SO_2 gef., statt 127 mg). Ein zweiter Versuch bestätigt die Richtigkeit dieses Befundes, daß nämlich Leukanilin 2 Mol. SO_2 gebunden enthält.

Eine Lösung von 2.647 g Paraleukanilin in überschüssigem SO_2 hält noch nach 4-tägigem Evakuieren 2 Mol. SO_2 für jedes Mol. Leukanilin fest. (Gef. 119.8 mg, statt 126 mg.) Eine Bindung zum Salz liegt nicht vor. Dies geht aus dem folgenden Versuch hervor.

Eine andere Leukobase, die zur Bildung einer *N*-Sulfinsäure nicht befähigt ist, das Leuko-malachitgrün, wird von einem Überschuß an schwefliger Säure zwar auch (unter Salzbildung) gelöst, bringt man aber diese Lösung ins Vakuum, so scheidet sie nach einiger Zeit die gesamte Substanz wieder aus, und in der Flüssigkeit sind nur noch geringe Mengen nicht völlig verflüchtigten Schwefeldioxyds festzustellen.

Durch diese Versuche halten wir den Beweis dafür erbracht, daß die Fuchsin-schweflige Säure als *N*-Sulfinsäure der Parafuchsin-leukosulfonsäure aufzufassen ist.

Die Farbreaktion.

Parafuchsin-leukosulfonsäure gibt mit Acetaldehyd ohne freie schweflige Säure keinen Farbstoff: Die blaßrote Lösung von 0.39 g Fuchsin-leukosulfonsäure in 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl und 270 ccm Wasser wird mit Jod versetzt, bis die Jodstärke-Reaktion bleibt (0.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung) und diese dann eben durch SO_2 wieder beseitigt. Gibt man jetzt 1 Mol. Aldehyd in 10 ccm Wasser zu, so wird der Farbton nicht verändert.

Setzt man die salzsaure, aldehyd-haltige Fuchsin-leukosulfonsäure-Lösung, nachdem sie 20 Min. gestanden, 3 Stdn. ins Vakuum (mit Capillare), so gibt die Lösung, die nicht mehr nach Aldehyd riecht, auch auf Zusatz von SO_2 keine Farbreaktion mehr. Stumpft

man in ihr die Salzsäure durch 300 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Natronlauge ab, so scheidet sich langsam wieder die Fuchsin-leukosulfonsäure ab.

Auch Aldehyd-schweflige Säure bleibt ohne Einwirkung: Eine Lösung von 0.39 g Fuchsin-leukosulfonsäure und 3 Mol. Salzsäure in 500 ccm Wasser läßt innerhalb 2 Stdn. kaum eine Änderung des Farbtones erkennen, wenn man sie mit 2 oder 3 Mol. Aldehyd-schweflige Säure versetzt. Die dazu und für die folgenden Versuche verwendete Aldehyd-schweflige Säure ist aus titrierten, wäßrigen Lösungen beider Komponenten durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Stehenlassen erhalten worden, wobei immer von einer der beiden Komponenten $\frac{1}{2}$ Mol. Überschuß genommen worden ist, um die andere vollständig in Aldehyd-schweflige Säure überzuführen. In diesem Falle ist es gleichgültig, ob neben der Aldehyd-schwefligen Säure noch Aldehyd oder SO_2 mit zugegeben wird. Farbreaktion tritt immer erst ein, aber sofort, wenn beide Komponenten in freier Form in der Lösung sind. Versetzt man die Lösung 20 Min., nachdem man die Aldehyd-schweflige Säure hinzugegeben, mit 10 Mol. Natriumacetat in 50 ccm Wasser, so fällt wieder unveränderte Fuchsin-leukosulfonsäure aus (0.29 g = 74 % der angew. Menge).

Eine Lösung von 0.39 g Fuchsin-leukosulfonsäure und 2 SO_2 in 15 ccm Wasser bleibt durch Zusatz von 1 Mol. aldehyd-schwefliger Säure (1 Aldehyd, $1\frac{1}{2}$ SO_2) unverändert und liefert evakuiert wieder Fuchsin-leukosulfonsäure, farblos löslich in 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl .

N-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin-leukosulfonsäure.

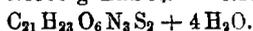
3.87 g Fuchsin-leukosulfonsäure werden durch 20 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure und 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. SO_2 -Lösung in 90 ccm Wasser gelöst und unter Umschütteln mit 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH versetzt. Dadurch fällt eine kleine Menge Fuchsin-leukosulfonsäure wieder aus, aber in sehr fein verteilter Form, so daß sie mit dem Aldehyd schnell genug reagieren kann. Durch 0.440 g Aldehyd in 50 ccm Wasser, schnell, auf einmal, unter gutem Schütteln zugegeben, erstarrt die ganze Lösung zu einer nur schwach rotgefärbten Gallerte, die sich langsam violettrot färbt. Beim Stehen wird sie wieder dünnflüssiger, und auf Animpfen scheiden sich über Nacht die kleinen, rhomboedrischen, etwas bläulich gefärbten Tafeln der *N*-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin-leukosulfonsäure ab (3.75 g). Die Mutterlauge ist wenig violettrot gefärbt und riecht nach SO_2 . Sie scheidet beim Stehen nur wenig Aldehyd-sulfonsäure aus, wird aber noch aufgehellt. Auch durch Herauspumpen des SO_2 fällt nichts weiter aus. Stumpft man dagegen die Salzsäure durch 1 g krystallisiertes Natriumacetat ab, so fällt sofort ein farbloser, nicht filtrierbarer Niederschlag aus, leicht löslich in Säure und

SO₂. Am besten erhält man ihn in krystallisierter Form, wenn man den durch das Natriumacetat ausgeschiedenen Körper durch überschüssige SO₂ wieder in Lösung bringt, wodurch die durch das Natriumacetat verschwundene blaßviolettrote Färbung wiederkehrt, und das SO₂ im Vakuum wieder herausholt. So bekommt man 0.95 g Fuchsin-leukosulfonsäure, bis auf Spuren mit blasser Fuchsin-Farbe löslich in 3 Mol. HCl.

Schwefelgehalt 8.35% (statt 8.26% d. Th.) [0.2114 g Sbst.: 0.1286 g BaSO₄].

N-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin-leukosulfonsäure ist isoliert nicht sehr beständig; im Vakuum verliert sie langsam SO₂ und Aldehyd. Die Analysen entsprechen der Zusammensetzung der in der Überschrift bezeichneten Verbindung mit 4 Mol. Krystallwasser. Die Präparate wurden mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und 12 Stdn. im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

0.1386 g Sbst.: 0.2346 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1461 g Sbst.: 0.2475 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1708 g Sbst.: 0.2892 g CO₂, 0.0849 g H₂O. — 0.2406 g Sbst.: 0.1999 g BaSO₄. — 0.1986 g Sbst.: 0.1638 g BaSO₄.



Ber. C 45.88, H 5.68, S 11.67.

Gef. » 46.18, 46.21, 46.20, » 5.62, 5.74, 5.56, » 11.33, 11.41.

Durch verdünnte überschüssige Ammoniak- und Natriumhydroxyd-Lösung wird die Verbindung in ihre Bestandteile zerlegt.

0.55 g der Leuko-sulfonsäure werden in 10 ccm Wasser aufgeschlämmt, durch 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH schnell gelöst. Die Lösung ist etwas violettstichig rot, tingiert aber nur wenig. Bald tritt Aldehyd-Geruch auf, und in 5 Stdn. ist alles Pararosanilin in gefärbten Flocken ausgeschieden.

1.00 g der Leuko-sulfonsäure werden, in 10 ccm Wasser suspendiert, von 25 ccm verd. Ammoniak leicht und fast völlig farblos gelöst. Die filtrierte Lösung scheidet nach kurzer Zeit schöne Nadeln des Ammoniumsalzes der Fuchsin-leukosulfonsäure aus. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. kann man 0.53 g isolieren. Die Mutterlauge ist blaßrot.

0.2163 g Sbst.: 0.1205 g BaSO₄. — 0.1595 g Sbst.: 19.3 ccm N₂ (20°, 719 mm).

C₁₉H₂₂O₃N₄S + 2H₂O. Ber. S 7.59, N 13.27.

Gef. » 7.65, » 13.34.

Durch weniger Natronlauge (1 Mol.) oder verd. überschüssige Soda- oder Natriumacetat-Lösung wird nur die Sulfonsäuregruppe abgespalten, und man erhält *N*-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin (siehe unten).

2.75 g Leuko-sulfonsäure geben, in 200 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 5 Mol. Na₂CO₃ in 300 ccm Wasser den Farbstoff. Vorher tritt undeutlich zum Teil Lösung ein. Der auf einem Faltenfilter nach $\frac{1}{2}$ Stde. gesammelte und mit Wasser gewaschene Farbstoff wird durch 100 ccm Alkohol vom

Filter gelöst. Die fuchsinrote alkoholische Lösung gibt mit 300 ccm Eiswasser wieder die roten Flocken des Farbstoffs. Nach 1 Stde. ist er dichter und kann leichter filtriert werden. Erhalten 1.51 g *N*-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin.

0.1892 g Sbst.: 0.1048 g BaSO_4 .

Ber. S 7.76. Gef. S 7.61.

Mit überschüssigem Natriumsulfit ergibt die Leuko-sulfonsäure eine farblose Lösung des Natriumsalzes, die angesäuert unter schwacher Rottfärbung über die gallertige Form wieder die freie Leuko-sulfonsäure liefert. 1.10 g werden durch 5 g Na_2SO_3 in 50 ccm Wasser schnell gelöst. Die blaßrote filtrierte Lösung gibt mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl rasch gallertige Flocken, die mit der Zeit krystallisieren. Doch erhält man nur 0.10 g krystallisierte Aldehyd-sulfonsäure zurück. Der Rest ist durch Abspaltung von Aldehyd-schwefliger Säure in Fuchsin-leukosulfonsäure übergegangen, die man durch Herausholen des SO_2 im Vakuum gewinnt.

Durch einen Überschuß von Salzsäure verliert *N*-Aldehyd-schwefligsäure - Fuchsin - leukosulfonsäure Aldehyd-schweflige Säure unter Rückbildung von Parafuchsin-leukosulfonsäure. Daher leidet unter diesen Bedingungen die Ausbeute erheblich.

N-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin.

Versetzt man eine Lösung von 0.326 g Fuchsin in 500 ccm Wasser mit einem Mol. Aldehyd, so bleibt die Lösung unverändert, auch über Nacht. Setzt man sie 4 Stdn. unter Vakuum, dann ist der Geruch nach Aldehyd vollständig verschwunden und die Lösung gibt jetzt mit SO_2 keinen Farbstoff mehr. In konz. saurer Lösung wirkt Aldehyd auf Fuchsin auch ohne SO_2 ein und gibt einen Farbstoff, aber viel langsamer, und das Reaktionsprodukt steht in keinerlei Zusammenhang mit dem bei Gegenwart von SO_2 entstehenden Farbstoff. Gibt man zu einer Lösung, die 0.326 g Parafuchsin und 0.044 g Aldehyd in 500 ccm Wasser enthält, 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. SO_2 -Lösung und schüttelt gut um, so wird sie nach ungefähr 1 Min. etwas bläulich, dunkler fuchsinrot und auf einmal undurchsichtig. Nach 2—3 Min. scheiden sich hellrote, in der Durchsicht blaue, sehr kleine Flocken ab, ähnlich wie ausgesalzenes Fuchsin. Nach 10 Min. ist der Geruch nach Aldehyd und SO_2 vollständig verschwunden, der Farbstoff aber kaum filtrierbar. Erst beim Stehen wird er dunkler und dichter. Nach 12 Stdn. kann man 0.255 g dunkelroten, flockigen Farbstoff isolieren, der getrocknet grünen Metallglanz zeigt und zerrieben ein dunkelrotes Pulver liefert. Die Mutterlauge ist schwach violettstichig rot und tingiert nicht. Sie gibt mit Aldehyd und SO_2 keinen unlös-

lichen Farbstoff mehr, und ihre Farbintensität wird dadurch nur wenig erhöht. In Gegenwart von wenig Salzsäure wird der Farbstoff schneller dicht. Verwendet man zu obigem Versuch eine Fuchsinlösung, die noch 3 Mol. HCl enthält, so kann man schon nach 20 Min. den Farbstoff im Gooch-Tiegel sammeln und erhält 0.265 g. Die Mutterlauge ist dann stark blautichig rot, scheidet beim Stehen noch Spuren von Farbstoff aus und wird hierbei fast entfärbt. Versetzt man die frisch filtrierte Lösung mit 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Aldehyd-Lösung und 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. SO₂-Lösung, so erhält man noch 30 mg des unlöslichen Farbstoffs. Verminderung der Aldehydmenge auf $\frac{1}{2}$ Mol. liefert verhältnismäßig mehr von dem unlöslichen Farbstoff — auf 0.326 g Fuchsin 0.168 g —, da hierdurch die Bildung des löslichen Farbstoffs (der Aldehyd-Reaktion) zurückgedrängt wird.

N-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin, das man am bequemsten und reinsten aus konzentrierter saurer Lösung erhält, ist trocken ziemlich beständig, verliert aber im evakuierten Exsiccator allmählich Aldehyd und SO₂. Es ist kaum löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol mit wenig blautichiger Fuchsin-Farbe, und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt. Die Zusammensetzung entspricht einer Verbindung aus *p,p'*-Diamino-fuchson-imin + 1 Aldehyd + 1 SO₂ + 1 H₂O.

0.1751 g Sbst.: 0.3895 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 0.3441 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.2544 g Sbst.: 0.1442 g BaSO₄.

C₂₁H₂₁O₃N₃S + H₂O. Ber. C 60.99, H 5.61, S 7.76.
Gef. » 60.69, 61.04, » 5.82, 5.85, » 7.79.

Das Mol. Wasser muß als Krystallwasser gebunden sein. Die Formulierung der Verbindung als Aldehyd-schwefligsäure-amid ergibt sich aus dem Verhalten des Farbstoffs gegen Alkali. Während der Farbstoff gegen sehr verdünnte Sodalösung ziemlich beständig ist, wird er von Natronlauge und Ammoniak bald zerlegt in Rosanilin, Aldehyd und Sulfit. Wendet man nur wenig Natronlauge an, so erhält man zuerst eine schwach blautichig rote Lösung, die erst nachher Rosanilin abscheidet. Auffallend ist die geringe Basizität des Farbstoffs, er löst sich kaum in $\frac{1}{10}$ -n. HCl und fällt auch aus einer $\frac{1}{10}$ -n. salzsauren Fuchsinlösung chlorfrei aus. Doch bringt Einführung einer Acetylgruppe in eine Aminogruppe oder deren Kondensation mit einem Mol. Aldehyd eine ähnliche Verminderung der Basizität des Gesamtmoleküls zustande. Von stärkerer Säure wird der Farbstoff gelöst, die Lösung ist anfangs stark blautichig, wird aber schnell fast farblos, indem der Farbstoff zerlegt wird in Rosanilinsalz und aldehyd-schweflige Säure, wie denn der Farbstoff beim Verdünnen einer solchen Lösung auch nicht mehr ausfällt.

Die gleiche Leuko-sulfonsäure, die man, wie beschrieben, direkt durch Anlagerung von Aldehyd an eine *N*-Sulfinsäure-Gruppe der Fuchsin-leukosulfonsäure erhält, entsteht durch Addition von schwefliger Säure an das chinoides System des *N*-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin. Schüttelt man den fein gepulverten Farbstoff mit überschüssiger konz. SO_2 -Lösung, so erstarrt bald das Ganze zu einer Gallerte; die Farbstoffkörper setzen sich allmählich vollständig um, und bei längerem Stehen verschwindet das Gel wieder, indem die Leuko-sulfonsäure sich kristallisiert abscheidet.

Der lösliche Farbstoff.

Es ist im theoretischen Teil auseinandergesetzt worden, daß der eigentliche Farbstoff der Aldehyd-Reaktion sich dann bildet, wenn die Fuchsin-schweflige Säure Gelegenheit hat, nach Aufnahme eines Mols Aldehyd an der sulfinierten Aminogruppe auch eine zweite Aminogruppe zuerst mit SO_2 und daran anschließend mit Aldehyd zu belegen. Wir haben angenommen, daß die treibende Ursache für die Farbstoffbildung darin zu suchen ist, daß infolge der Belastung von 2 Aminogruppen das benzoide C-Sulfonsäure-System labil wird und unter Abspaltung von schwefliger Säure den chinoiden Kern erzeugt. Es läßt sich leicht zeigen, daß die Farbstoffbildung von der oben beschriebenen *N*-Aldehyd-schwefligsäure-Parafuchsin-leukosulfonsäure aus erfolgt. 1.93 g Fuchsin-leukosulfonsäure werden in 2 Mol. SO_2 in 50 ccm Wasser gelöst. Da sich die Fuchsin-leukosulfonsäure nur langsam löst, gibt man noch 1 Mol. HCl zu und stumpft nachher wieder mit Natronlauge ab. Diese Lösung wird in 0.44 g Aldehyd in 50 ccm Wasser eingetragen. Die anfangs farblose, feste Gallerte von *N*-Aldehyd-schwefligsäure-leukosulfonsäure wird schnell tief violett und dünnflüssiger. Doch verschwindet sie nur zum Teil, obwohl schon nach 10 Min. aller Aldehyd verbraucht ist. Es ist also bei diesem Ansatz nicht möglich, trotz der stöchiometrisch zutreffenden Verhältnisse die gesamte Leuko-sulfonsäure in Farbstoff zu verwandeln, weil in dem Zusammentreten von schwefliger Säure und Aldehyd zu unwirksamer Aldehyd-schwefliger Säure eine Konkurrenzreaktion erwächst. Steigert man die Aldehydmenge auf 3 Mol., so bleiben im Gegensatz zu dem vorigen Versuch nur mehr Spuren von *N*-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin-leukosulfonsäure unverändert. Da eine Steigerung der SO_2 -Konzentration die Bildung der zweiten *N*-Sulfinsäure-Gruppe begünstigt, so erhalten wir auch vollständige Umsetzung zum Farbstoff, wenn wir 1 Mol. Fuchsin-leukosulfonsäure mit 3 SO_2 und 3 Aldehyd reagieren lassen.

Durch das Verhalten dieser Lösung gegen Soda soll gezeigt werden, daß auch der Abbau des Farbstoffs sich über die bei seiner

Bildung berührten Phasen vollzieht. Gibt man nämlich zu der Farbstofflösung die Lösung von 3 Mol. Soda, so trübt sie sich langsam, ohne entfärbt zu werden; es scheidet sich der unlösliche Farbstoff des *N*-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin aus. Da der Niederschlag schwer zu filtrieren ist, hat man die eine Hälfte der Lösung, der im Vakuum vorher der abgespaltene Aldehyd entzogen war, durch Ansäuern mit Salzsäure und durch Stehenlassen in seine Leuko-sulfonsäure (0.90 g) verwandelt. Aus der Mutterlauge wurde mit überschüssigem Natriumsulfit Fuchsin-leukosulfonsäure ausgefällt. Die andere Hälfte, in der der Aldehyd belassen wurde, liefert auf Zugabe von 12 Mol. Salzsäure wieder die tiefgefärbte Farbstofflösung zurück.

Ammoniak greift viel radikaler in das Molekül des löslichen Farbstoffs ein, indem es, nicht als Alkali wirkend, sofort beide Aldehyd-schwefligsäure-Reste von den Aminogruppen abtrennt und das oben beschriebene Ammoniumsalz der Fuchsin-leukosulfonsäure liefert. So werden aus 100 ccm der Farbstofflösung (erhalten aus 1.98 g Fuchsin-leukosulfonsäure) durch 30 ccm 8-proz. Ammoniaklösung nach fast augenblicklicher Entfärbung zu 79% der Theorie die langen Nadeln des Ammoniumsalzes der Fuchsin-leukosulfonsäure ausgeschieden.

Der Aldehyd-Farbstoff in verdünnter Lösung.

Bei der großen Farbtintensität, die die nach den bisherigen Angaben erzeugten Lösungen aufweisen, ist eine quantitative Ausmittlung des Farbstoffs kaum möglich. Aus diesem Grunde und weil wir auch die Verhältnisse, wie sie sich bei der praktischen Durchführung der Reaktion gestalten, berühren wollten, haben wir noch eine Reihe von Versuchen in verdünnter Lösung mit wechselnder Konzentration von Schwefeldioxyd und Aldehyd angestellt. Die Versuche sind mit Lösungen ausgeführt, die den bei der Ausführung der Farbreaktion üblichen ungefähr entsprechen, also 0.78 g Fuchsin-leukosulfonsäure, entspr. 2 Millimol Fuchsin im Liter. Die wichtigste Erscheinung, die sich hierbei zeigte, ist die, daß die Bildung des Farbstoffs relativ großer Mengen von Schwefeldioxyd und Aldehyd bedarf. Wir sehen die Ursache für diesen Unterschied darin, daß die Dissoziation der für die Farbstoffbildung notwendigen Disulfinsäure in verdünnter Lösung stärker hervortritt; um sie zurückzudrängen, muß die Menge an Schwefeldioxyd gesteigert werden. Durch den so vorhandenen Überschuß an Schwefeldioxyd wird aber gleichzeitig der Aldehyd teilweise in Form von Aldehyd-schwelliger Säure abgefangen, ehe er Gelegenheit hat, sich zum Farbstoff zu binden. Daraus ergibt sich auch ein über das stöchiometrische Maß gesteigerter Bedarf an Aldehyd. Zu

dieser Beobachtung ist schon J Paul¹⁾ auf rein empirischem Wege gekommen. Die Konzentration der Salzsäure ist in ziemlich weiten Grenzen (zwischen 1—20 Millimol) ohne merkbaren Einfluß auf die Farbstoffbildung. Die Versuche wurden unter Benutzung des Dubosq'schen Colorimeters ausgeführt. Das Maximum der Farbtintensität war in allen Fällen nach 20 Min. erreicht. Die Genauigkeit der Bestimmungen ist naturgemäß keine sehr große; sie genügt aber vollständig, um die erwähnten Einflüsse klar erkennen zu lassen.

I. Die ersten Messungen sind mit der zweifach-millimolaren Leukosulfonsäure-Lösung in 3 Äquivalenten Salzsäure mit 1 Mol. SO_2 und Aldehydmengen, die zwischen $\frac{1}{5}$ und einem ganzen Mol. liegen, ausgeführt. Die Intensität der Farbstoffbildung ist bei diesem Ansatz minimal. Erst der Ansatz mit $\frac{3}{5}$ Mol. Aldehyd ergibt ungefähr 2% der Farbstoffmenge, die bei den Optimalversuchen erreicht wurde; mit 1 Mol. Aldehyd stieg die Intensität bis zu 6% derselben. Auch die weitere Steigerung der Aldehydmenge bis zu 4 Mol. vermag die Farbstoffbildung bloß auf ungefähr 9% zu erhöhen, solange die schweflige Säure auf 1 Mol. beschränkt bleibt.

II. Günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die SO_2 -Menge verdoppelt. Wir kommen in dem Ansatz: 1 Leukosulfonsäure + 2 SO_2 + 2 Aldehyd auf 24% der Maximalintensität, mit 3 Aldehyd auf 37%, ein Wert, der auch durch mehr Aldehyd nicht mehr überschritten werden kann.

III. Dagegen kommt man bei fortgesetzter Steigerung von SO_2 und Aldehyd, nämlich mit je 3 Mol. auf 51%, mit je 4 auf 61%, mit je 5 auf 66% und erreicht bei je 10 Mol. die Maximalintensität.

IV. Bei dieser hohen SO_2 -Konzentration von 10 Molen erhält man schon mit 2 Mol. Aldehyd 40%, mit 3 Mol. 63%, mit 4 Mol. 80%, mit 5 Mol. 90% und mit 6 Mol. die Maximalintensität.

Über den Inhalt der so untersuchten Lösungen geben folgende Versuche Auskunft: Der Ansatz I, der nur 6% Farbstoff enthält, gibt auf Zusatz von 10 Mol. Natriumacetat nach kurzer Zeit eine Fällung des unlöslichen Farbstoffs, enthält also offenbar die Leuko-sulfonsäure desselben, die aber aus der verd. Lösung trotz ihrer geringen Löslichkeit nicht auskristallisiert und bei längerem Stehen in Fuchsin-leukosulfonsäure und Aldehyd-schweflige Säure zerfällt. Die Menge des isolierbaren *N*-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsins beträgt 83% der Theorie. Beim Stehen über Nacht wird die ursprüngliche Lösung von Ansatz I völlig entfärbt, und scheidet jetzt auf Zusatz von 10 Mol. Natriumacetat 0.30 g, das ist 77% der Theorie, an Fuchsin-leukosulfonsäure aus; damit ist der erwähnte Verlauf der Spaltung bewiesen.

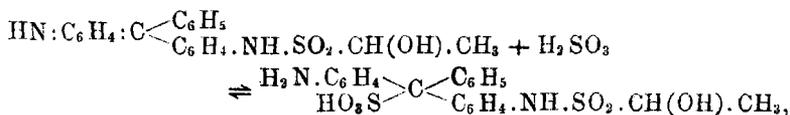
Die Lösung von Ansatz III mit je 3 Mol. SO_2 und Aldehyd auf 1 Mol. Fuchsin-leukosulfonsäure, die 50% Farbstoff enthält, scheidet auf Zusatz von 18 Mol. Natriumacetat langsamer als Ansatz I, eben-

¹⁾ Fr. 35, 647.

falls *N*-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin aus (0.33 g, das ist 80% der Theorie), das mit wenig konz. SO₂-Lösung in seine Leuko-sulfonsäure umgewandelt und dadurch charakterisiert wurde. Hier wird die ursprüngliche Lösung erst durch Zusatz von 3 Mol. SO₂ über Nacht vollständig entfärbt und gibt dann auf Zusatz von Natriumacetat Fuchsin-leukosulfonsäure (0.27 g, d. s. 70% der Theorie); also auch hier hat sich der Farbstoff unter Abspaltung der Aldehyd-schwefligsäure-Komponenten und Anlagerung von Schwefliger Säure an das chinoide System in die Grundsubstanz zurückgespalten. Es ergibt sich hieraus, daß das Reagens in dem Wandel der Farbstoffbildung als solches unverändert bleibt, und in der Tat haben besondere Versuche gezeigt, daß unter den gleichen Bedingungen, wie sie bisher angeführt sind, der Farbstoff in der gleichen Intensität aus dem schon gebrauchten Reagens immer wieder erhalten werden kann. Dies ist ohne weiteres verständlich, wenn man sich erinnert, daß die Verursacher der Farbreaktion, die schweflige Säure und der Aldehyd, in der Form der Aldehyd-schwefligen Säure für die Reaktion unschädlich gemacht worden sind.

Die Farbreaktion beim Döbnerschen Violett.

Das Döbnersche Violett läßt sich in gleicher Weise wie Fuchsin mit Schwefeldioxyd entfärben. Die so entstehende Lösung, die, wie dort, auch aus der Leuko-sulfonsäure mit SO₂ erhalten werden kann, gibt mit Aldehyden eine tiefblauviolette Farbreaktion, die aber an Intensität derjenigen des Fuchsins erheblich nachsteht. Hier steht der Farbstoff auf der Stufe des unlöslichen *N*-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsins, dem er in seinen Eigenschaften auch viel näher steht als dem zweiten, löslichen. So wird er durch wenig überschüssiges SO₂ unter Übergang in seine Leuko-sulfonsäure entfärbt:



während das Bis-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin durch schweflige Säure nicht in die entsprechende Leuko sulfonsäure übergeführt werden kann. Mit dem analogen Derivat des Fuchsins hat der hierher gehörige Farbstoff auch die geringere Löslichkeit gemeinsam, so daß er ohne Schwierigkeit isoliert werden kann.

Die Darstellung gestaltet sich wie folgt: Versetzt man eine Lösung von 0.31 g Döbnerschen Violetts (1 Mol.) in 200 ccm Wasser mit 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. SO₂, so fällt schnell — aber etwas langsamer als beim Fuchsin — ein sehr dunkler, flockiger Farb-

stoff aus, und der Geruch nach Aldehyd und SO_2 verschwindet. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. filtriert man und erhält 0.24 g Farbstoff. Die Mutterlauge ist sehr stark blautichig violettrot, intensiver gefärbt als die Mutterlauge vom Mono-*N*-Aldehyd-schwefligsäure-Fuchsin beim entsprechenden Ansatz. Sie scheidet kaum mehr Spuren von Farbstoff aus und wird nur langsam heller.

Zur Analyse stellt man den Farbstoff besser in Gegenwart von wenig Säure dar (3 Mol.), weil er dann dichter ist. So erhält man aus 3.1 g Döbnerschem Violett 2.3 g Farbstoff als schwarzes Pulver mit der Oberflächenfarbe des Malachitgrüns.

0.1734 g Sbst.: 0.4010 g CO_2 , 0.0914 g H_2O . — 0.3105 g Sbst.: 0.1838 g BaSO_4 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 63.23, H 5.57, S 8.05.

Gef. » 63.09, » 5.90, » 8.13.

Schüttelt man den aus 3.10 g Döbnerschem Violett erhaltenen, gut ausgewaschenen und über Nacht im Exsiccator getrockneten Farbstoff mit wenig mehr als 1 Mol. SO_2 in 50 ccm Wasser, so geht er schnell in Lösung. Filtriert man nach $\frac{1}{2}$ Stde., so bleibt kaum mehr ein Rückstand. Die blaviolettrote Lösung scheidet in 48 Stdn. 0.67 g einer sehr fein krystallinen, ganz schwach blau gefärbten Substanz aus, der Leuko-sulfonsäure des *N*-Aldehyd-schwefligsäure-Farbstoffs des Döbnerschen Violetts (2. Formel der obigen Gleichung). Wie die Schwefelbestimmung ergibt (10.9% statt 12%), ist bei dieser Operation zum Teil auch schon die einfache Leuko-sulfonsäure des Döbnerschen Violetts entstanden.

Die Leuko-sulfonsäure des Aldehyd-Farbstoffs geht schon beim Lösen in Wasser zu einem beträchtlichen Teil in den Farbstoff über. Dabei spaltet sie schweflige Säure ab. Sie steht mit dieser Reaktion der nicht erhaltenen Leuko-sulfonsäure des zweiten Fuchsinfarbstoffs näher, von der wir annehmen, daß sie so gut wie vollständig in den Farbstoff und schweflige Säure zerfallen sei.

Nehmen wir hier die im Gleichgewicht stehende schweflige Säure im Vakuum weg, so wird die Konzentration des Farbstoffs so hoch, daß er zur Abscheidung kommt. Beim Stehen werden die Lösungen des Farbstoffs, wie die der Fuchsinreihe nach und nach farblos und scheiden infolge Abspaltung von Aldehyd-schwefliger Säure die schwer lösliche und schwach basische Leuko-sulfonsäure des Döbnerschen Violetts aus.